

Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen und Bauteil

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen, insbesondere aus Superlegierungen gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und Bauteil gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 9.

10 Metallische Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder gerichtet erstarrten Strukturen werden als Bauteile von Maschinen verwendet, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind. Beispielsweise werden Schaufeln von Gasturbinen, insbesondere

15 auch von Rotoren für Flugzeug-Triebwerke, aber auch solche für stationäre Gasturbinen, aus Einkristallen hergestellt. Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Giessverfahren, bei denen die flüssige

20 metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt. Es ist beispielsweise ein spezielles Giessverfahren zum Herstellen derartiger Werkstücke bekannt, bei dem die in einer keramischen Form befindliche flüssige Legierung in einem gerichteten Temperaturfeld z.B. eines Bridgemanofens eine Kristallorientierung erhält. Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine

25 stängelkristalline Kornstruktur (d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall.

30 In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, bei der sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigen-

35

schaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Wenn in der vorliegenden Schrift von einkristalliner Struktur und einkristallinen Strukturen die Rede ist, so sind damit

5 sowohl echte Einkristalle, die keine Korngrenzen aufweisen, als auch Kristallstrukturen gemeint, die zwar Korngrenzen, die longitudinal verlaufen, aber keine Korngrenzen, die in transversaler Richtung verlaufen, aufweisen. Bei diesen
10 zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen
15 oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korn-
grenzen aufweisen.

20 Als Legierungen beispielsweise für die erwähnten Einkristall-Turbinenschaufeln werden u.a. sog. Superlegierungen auf Nickel- (Ni), Kobalt- (Co) oder Eisenbasis (Fe) verwendet. Besonders Superlegierungen auf Nickelbasis haben hervorragende mechanische und chemische Hochtemperaturreigenschaften.

25 Solche Bauteile nutzen sich im Einsatz ab und werden beschädigt, können aber wieder aufgearbeitet werden, indem man die betroffenen abgenutzten Bereiche falls nötig entfernt und neues Material in diesen Bereichen wieder aufträgt (bspw. epitaktisch). Dabei soll aber wieder die gleiche Kristallstruktur erreicht werden.

Ein solches Verfahren ist in der US-PS 6,024,792 und in der EP 0 892 090 A1 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird eine Schicht des aufzutragenden Materials quer zu Länge der zu behandelnden Oberfläche jeweils in Bahnen nebeneinander aufgetragen. Dabei kommt es oft zu Fehlorientierungen, weil in der Nähe der Oberfläche schon nach dem Herstellen und nach

Gebrauch nichteinkristalline Strukturen vorhanden sind, die Fehlorientierungen darstellen.

Die Struktur des aufzutragenden Materials orientiert sich aber an der Struktur der Oberfläche, auf der es aufgetragen wird, so dass es zu Fehlorientierungen auch im aufgetragenen Material kommt.

In der Folge sind die mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich mangelhaft, wodurch die mechanische Belastbarkeit des gesamten Bauteils beeinträchtigt wird.

10

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, den oben genannten Nachteil zu überwinden.

15 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, indem auf das Substrat eine Zwischenschicht aufgebracht wird.

20 Mit dem neuartigen Verfahren ist es möglich, auf der beispielsweise gerichtet erstarrten Struktur eines Substrats eine oder mehrere Schichten, bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit der gleichen gerichtet erstarrten Struktur wie das Substrat aufzubauen. Es handelt sich um ein epitaktisches Verfahren (epitaktisch nennt man das gleichorientierte Kristallwachstum auf einer kristallinen Unterlage).

25 Dabei wird durch eine entsprechende Prozesskontrolle ein globulitisches Gefüge vermieden, was durch Aufbringung einer Zwischenschicht erfolgt.

30 Die Erfindung schafft ein neuartiges Verfahren, mit dem es möglich ist, auf einem Substrat mit einkristalliner Struktur bzw. einkristallinen Strukturen eine oder mehrere Schichten bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit einkristalliner Struktur aufzubauen. Es handelt sich dabei um ein epitaktisches Verfahren, bei welchem die kristalline Struktur des Substrates von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird.

Bisher gab es keine Möglichkeit, ein einkristallines Werkstück so zu reparieren bzw. zu rekonditionieren, dass das einkristalline Gefüge des Grundwerkstoffes auch in der rekonditionierten Stelle vorliegt, ohne dass dabei viele unerwünschte Kristallausrichtungen auftreten.

Mit dem neuen Verfahren ist es nun möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die optimale Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, z.B. bei einer einkristallinen Rotorschaufel, Schicht um Schicht auf einer Bahn einkristallin auf- und weitergebaut bis die 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 10999 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 1

lin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist.

Als Energie- bzw. Wärmequelle für das Durchführen des Verfahrens sind Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen geeignet, also Energiequellen, mit denen es möglich ist, auf einer grossen Fläche bzw. in einem grossen Volumen hohe Energiemengen einzubringen.

Der Strahl hoher Energie und Energiedichte wird auf die Oberfläche des Substrats gerichtet, so dass eine Oberflächenschicht des Substrats leicht anschmilzt. Dem Arbeitsbereich des Strahls wird das Material bspw. in Pulverform oder in Form eines Drahts zugeführt. Das zugeführte Material wird ebenfalls geschmolzen. Das Schmelzen dieses zugeführten Materials kann im Flüssigbad der geschmolzenen Oberflächenschicht oder schon auf dem Weg zum Flüssigbad erfolgen. Der Vorgang läuft vorzugsweise unter Schutzgas und/oder im Vakuum ab.

Wenn nun das Erstarren der Schmelze unter Bedingungen abläuft, die ausserhalb des globulitischen Bereichs, also im Bereich, in welchem das verwendete Material gerichtet erstarrt, liegt, erstarrt der Werkstoff in einkristalliner Form, wächst also als epitaktische Struktur auf dem Substrat. Bei Metallen spricht man von globulitischer Erstarrung, wenn die Schmelze nicht gerichtet kristallisiert. Es bilden sich dann beim Übergang von „gerichtet einkristallin“ auf „ungerichtet“ notwendigerweise eine oder mehrere Korngrenzen aus, welche die Vorteile des Einkristalls zunichte machen.

Die einkristalline Struktur wird zweckmäßig in Form von dünnten Schichten, Platten oder komplexen Formen von etwa einem Millimeter oder einem Bruchteil eines Millimeters übereinander Schicht für Schicht aufgetragen.

Wenn das Substrat z.B. durch Blindspuren, d.h. ohne Materialzufuhr, mit dem Laser oder induktiv auf eine Vorwärmtemperatur im Bereich von 600°C bis 1100°C gebracht wird und diese

Temperatur z.B. während dem Aufbau aufrecht erhalten wird, werden die Spannungen im Substrat und im aufgebauten Einkristall, aber auch zwischen dem Substrat und der epitaktisch darauf aufgebauten kristallinen Struktur verringert, was zum

5 Verhindern von Rekristallisation und Kriechen in der Kristallstruktur beiträgt.

Entspannungsglühen von Substrat und neu aufgebauter Einkristallschicht während etwa einer Stunde bei einer Temperatur im
10 Bereich von etwa 1000°C bis 1250°C, für CMSX-4 bei ca. 1150°C und nachfolgendes langsames Abkühlen reduziert innere Spannungen, welche zur Zerstörung der einkristallinen Strukturen durch Rekristallisation und Kriechen führen könnten. Das Spannungsarmglühen könnte aber auch gleich nach dem Auf-
15 bringen der epitaktischen Schicht mit einer HF-Einrichtung erfolgen.

Das sogenannte GV-Diagramm ist für verschiedene Metalle und metallische Legierungen unterschiedlich und kann für jede Legierung berechnet oder experimentell bestimmt werden. Die Kurve L trennt im GV-Diagramm den Bereich der beiden Parameter Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient, in
20 welchem die Legierung globulitisch erstarrt, von jenem, in welchem die Legierung zu einem dendritisch gerichteten Gefüge
25 erstarrt. Eine Beschreibung und Erklärung des GV-Diagramms findet sich z.B. in Material Science Engineering Band 65 1984, in der Publikation J. D. Hunt über "Columnar to Equiaxed Transition".

30 Die weitere Aufgabe wird gelöst durch ein Bauteil gemäß Anspruch 9, bei dem auf dem Substrat eine Zwischenschicht vorhanden ist.

Ausführungsbeispiele sind in den Figuren gezeigt.

Es zeigen

5 Figur 1, 2, 3, 4 verschiedene Verfahrensschritte eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

10 Figur 1 zeigt ein Bauteil 1, insbesondere ein Bauteil für eine Gasturbine, wie z.B. eine Turbinenschaufel, das aus einem Substrat 7 besteht.

15 Das Substrat 7 ist insbesondere eine metallische Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis und weist insbesondere eine einkristalline Struktur auf.

20 Auf das Substrat 7 soll entweder auf der Oberfläche 22 des Bauteils oder in einer Vertiefung 19 des Bauteils 1 neues Material eingefügt werden, das eine einkristalline Struktur ähnlich oder genau wie die des Substrats 7 aufweisen soll.

25 Die Vertiefung 19 ist beispielsweise eine Stelle des Bauteils 1, an der Material entfernt wurde, weil dort Korrosion und/oder Risse vorlagen. Diese degradierten Bereiche wurden rückstandslos entfernt und sollen wieder aufgefüllt werden, wobei sie dieselben mechanischen Eigenschaften wie das Substrat 7 aufweisen sollen.

30 Figur 2 zeigt das Bauteil 1 in einem weiteren Verfahrensschritt.

Auf die Grundfläche 4 in der Vertiefung 19 oder auf der Oberfläche 22 wird erfindungsgemäß eine Zwischenschicht 10 aufgebracht.

35 Die Zwischenschicht 10 kann auf verschiedene Art und Weise durch ein erstes Materialauftragungsverfahren aufgebracht werden, insbesondere durch einen elektrochemischen Abschei-

deprozess (bspw. Elektrolyse), aber nicht durch ein Verfahren wie aus der EP 892 090 A1 bekannt.

Die Zwischenschicht 10 besteht bspw. aus Nickel und/oder

5 Nickel/Kobalt und/oder Nickel/Kobalt/Chrom, (Hauptbestandteile des Substrats 7) wobei die Anteile von Nickel, Kobalt oder Chrom der Zwischenschicht 10 bspw. ungefähr die gleichen Verhältnisse wie die Hauptbestandteile des Materials des Substrats 7 aufweisen.

10 Die Zwischenschicht 10 kann aber auch die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung wie das Material des Substrats 7 aufweisen.

Gegebenenfalls sind an der Grundfläche 4 Strukturfehler in

15 der Kristallstruktur (keine Korrosion oder Degradation) der Schaufel vorhanden, die bei der Degradation entstanden sind. Bei einem Aufbringen von neuem Material besteht daher die Gefahr, dass die Strukturfehler, z. B. globulitische Körner kopiert werden, und dass das Material, das in der Vertiefung

20 19 einkristallin aufgebracht werden soll, nicht einkristallin wird.

Die Zwischenschicht 10 verhindert die Kopie von Strukturfehlern des Bauteils 1 an der Grundfläche 4 und ermöglicht ein

25 epitaktisches Wachstum auf der Zwischenschicht.

Figur 3 zeigt einen weiteren Verfahrensschritt des erfundungsgemäßen Verfahrens.

30 Auf die Zwischenschicht 10 ist in bekannter Art und Weise mittels eines epitaktischen Materialauftragungsverfahrens (bspw. Laserauftragsschweißen, wie aus der EP 892 090 A1 bekannt) neues Material 13 hinzugefügt worden, das die gleiche oder ähnliche Struktur wie das Substrat 7 des Bauteils 1

35 aufweist.

Beim epitaktischen Wachstum orientiert sich die Struktur des neuen Materials 13 nicht an der möglicherweise ungünstigen

Struktur des Substrats 7, sondern an der Struktur der Zwischenschicht 10.

Durch die bspw. galvanische Abscheidung der Zwischenschicht

5 10 (ungerichtete und/oder gerichtete Mikrostruktur) ist es möglich, unabhängig von der Unterlage (polykristallin) zumindest gerichtete Strukturen zu erzeugen.

Ebenso können auch Orientierungsfehler aus DS- und SX-Strukturen durch geeignete Wahl der Abscheideparameter korrigiert 10 werden.

Das Verfahren zur Auftragung der Zwischenschicht 10 unterscheidet sich von dem, das für die Auftragung der Schicht 13 verwendet wird.

15 Bei geeigneter Wahl von Material und Dicke der Zwischenschicht 10 wird der Temperatureintrag in das Substrat 7 verringert, wodurch das mit dem Prozess des epitaktischen Aufwachsens einhergehende Umschmelzen der einkristallinen Schaufel an der Oberfläche 4, 22 minimiert wird.

20

Die Vertiefung 19 wurde dabei beispielsweise bis zur Oberfläche 22 des Bauteils 1 in der Umgebung der Vertiefung 19 aufgefüllt.

25

Figur 4 zeigt einen weiteren, optionalen Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Durch eine Wärmebehandlung nach oder auch schon während des 30 Laserauftragsschweißens findet eine Diffusion des Materials der Zwischenschicht 10 und der Schicht 13 bspw. auch des Substrats 7 statt, so dass die Zwischenschicht 10 in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung teilweise oder ganz verschwindet und mit der Schicht 13 und/oder dem Substrat 7 einen Bereich 35 16 bildet, der zumindest teilweise eine kristalline Struktur aufweist. Ebenso gleichen sich gegebenenfalls vorhandene

10

Unterschiede in der Materialzusammensetzung der Schichten 10, 13 an.

Der Bereich 16, der die Vertiefung 19 jetzt vollständig aus-
5 füllt, weist eine einkristalline Struktur auf und hat ähnli-
che oder gleiche, insbesondere mechanische, Eigenschaften wie
das Substrat 7.

Bei hinreichend dünner Zwischenschicht 10 verschwindet diese
10 ganz.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen,
Bauteilen oder Werkstücken,
5 insbesondere aus metallischen Superlegierungen,
auf einem Substrat (7),
insbesondere mit einkristalliner Struktur oder einkristallinen Strukturen durch epitaktisches Aufwachsen von
Schichtmaterial (13)
10 mittels einem ersten Materialauftragungsverfahren,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass eine Zwischenschicht (10) dort aufgebracht wird,
15 wo keine einkristalline oder gerichtete Struktur in dem
Substrat (7) vorhanden ist, und
dass anschliessend auf der Zwischenschicht (10) das
Schichtmaterial (13) epitaktisch aufwachsen gelassen wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

25 die Zwischenschicht (10) einer Diffusionsbehandlung unterzogen wird,

so dass sich die Zwischenschicht (10) mit dem Substrat (7)
und/oder der Schicht (13) zumindest teilweise in einen Bereich (16) mit gleicher Materialzusammensetzung umwandelt.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Zwischenschicht (10) elektrochemisch erzeugt wird.

12

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 eine Zwischenschicht (10) mit ungerichteter Mikrostruktur
aufgebracht wird.

10 5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Zwischenschicht (10) mit gerichteter Mikrostruktur
aufgebracht wird.

15 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Zwischenschicht (10) mittels einem zweiten
Materialauftragungsverfahren aufgebracht wird.

20
7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die verhältnismässige Zusammensetzung der Bestandteile für
die Zwischenschicht (10) der verhältnismässigen Zusammensetzung
der Hauptbestandteile des Substrats (7) angepasst
wird.

30
8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
35 die Materialzusammensetzung der Zwischenschicht (10) der
Materialzusammensetzung des Substrats (7) zumindest ungefähr entspricht.

9. Bauteil,

insbesondere aus einer metallischen Superlegierung,
5 das aus einem Substrat (7) besteht,
das zumindest teilweise einkristalline Strukturen
aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

10

das Bauteil (1) eine Zwischenschicht (10) dort aufweist,
wo keine einkristalline oder gerichtete Struktur in dem
Substrat (7) gegeben ist.

15

10. Bauteil nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

20 auf der Zwischenschicht (10) Schichtmaterial (13) mit
einkristalliner Struktur oder einkristallinen Strukturen
vorhanden ist.

1/1

FIG 1

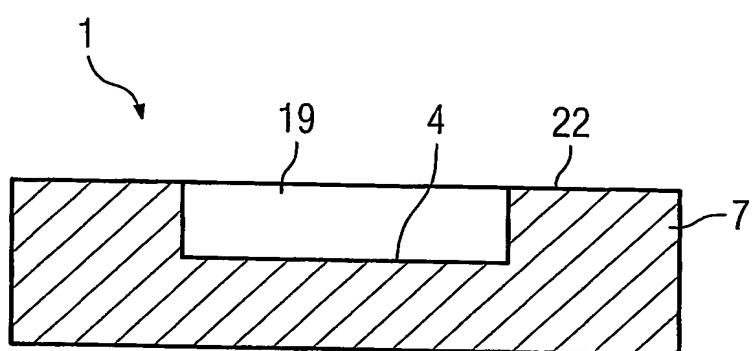


FIG 2

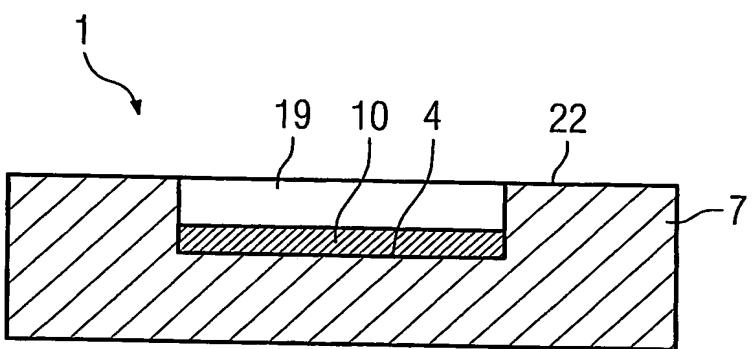


FIG 3

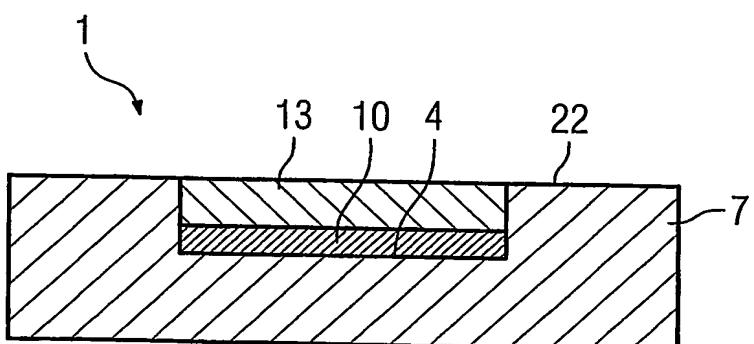
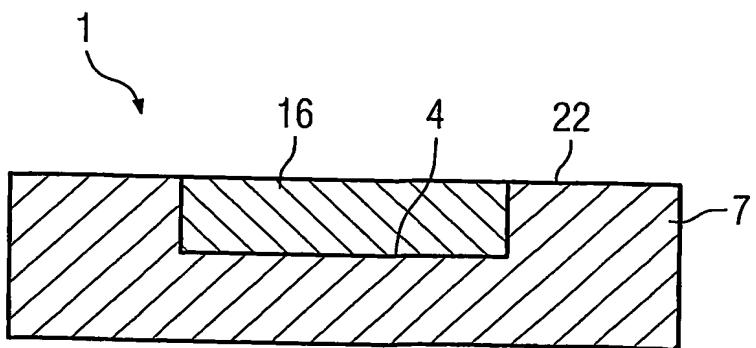


FIG 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C30B11/00 C30B29/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 482 422 A (JASTRZEBSKI LUBOMIR L ET AL) 13 November 1984 (1984-11-13) column 3 - column 4; figures 2-4	9
A	US 4 705 203 A (MCCOMAS CHARLES C ET AL) 10 November 1987 (1987-11-10) column 4, lines 1-9; claims 1,2	1,2,4,7, 8
A	US 4 289 570 A (TERKELSEN BRUCE E) 15 September 1981 (1981-09-15) column 2, line 17 - column 3, line 42	1,3
A	US 5 756 225 A (MORRIS ROBERT C ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) the whole document	1,5,8
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
1 June 2004	09/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14255

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 573 862 A (GUALTIERI DEVLIN M ET AL) 12 November 1996 (1996-11-12) column 9, line 35 – line 47 -----	1,5,8
A	EP 1 001 055 A (ABB RESEARCH LTD) 17 May 2000 (2000-05-17) the whole document -----	1
A	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) cited in the application -----	
A	EP 0 892 090 A (SULZER INNOTECH AG) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application -----	
A	US 5 213 907 A (CABALLERO LUIS X) 25 May 1993 (1993-05-25) column 6 -----	
A	US 5 673 745 A (JACKSON MELVIN ROBERT ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) -----	
A	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3 January 2001 (2001-01-03) -----	
A	EP 1 258 312 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 20 November 2002 (2002-11-20) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14255

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4482422	A	13-11-1984	DE 3305985 A1 FR 2522339 A1 GB 2116067 A ,B IT 1167618 B JP 1912611 C JP 6024184 B JP 58159322 A SE 8301028 A	08-09-1983 02-09-1983 21-09-1983 13-05-1987 09-03-1995 30-03-1994 21-09-1983 27-08-1983
US 4705203	A	10-11-1987	NONE	
US 4289570	A	15-09-1981	BE 880401 A1 BR 7908121 A CA 1142840 A1 CH 651071 A5 DE 2949532 A1 DK 529379 A ,B FR 2444091 A1 GB 2037635 A ,B IL 58881 A IT 1127730 B JP 1511989 C JP 55080800 A JP 63035349 B NL 7908786 A NO 794027 A ,B, SE 440515 B SE 7910138 A	01-04-1980 29-07-1980 15-03-1983 30-08-1985 26-06-1980 14-06-1980 11-07-1980 16-07-1980 29-02-1984 21-05-1986 09-08-1989 18-06-1980 14-07-1988 17-06-1980 16-06-1980 05-08-1985 14-06-1980
US 5756225	A	26-05-1998	US 5573862 A	12-11-1996
US 5573862	A	12-11-1996	US 5756225 A	26-05-1998
EP 1001055	A	17-05-2000	EP 1001055 A1 DE 69821945 D1 US 6277500 B1	17-05-2000 01-04-2004 21-08-2001
US 6024792	A	15-02-2000	EP 0861927 A1 CA 2230323 A1 EP 0892090 A1	02-09-1998 24-08-1998 20-01-1999
EP 0892090	A	20-01-1999	EP 0861927 A1 EP 0892090 A1 CA 2230323 A1 US 6024792 A	02-09-1998 20-01-1999 24-08-1998 15-02-2000
US 5213907	A	25-05-1993	AU 647345 B2 AU 8914791 A CA 2094403 A1 DE 556341 T1 EP 0556341 A1 ES 2043579 T1 GR 93300128 T1 JP 6504583 T JP 3324061 B2 MX 9101502 A1 US 5314608 A WO 9205952 A1	17-03-1994 28-04-1992 10-04-1992 03-02-1994 25-08-1993 01-01-1994 30-12-1993 26-05-1994 17-09-2002 01-07-1992 24-05-1994 16-04-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14255

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5213907	A	US	5431804 A		11-07-1995
US 5673745	A	07-10-1997	DE 69703952 D1 DE 69703952 T2 EP 0815992 A1 JP 10085922 A SG 50855 A1		01-03-2001 09-08-2001 07-01-1998 07-04-1998 20-07-1998
EP 1065026	A	03-01-2001	EP 1065026 A1 US 6405435 B1		03-01-2001 18-06-2002
EP 1258312	A	20-11-2002	US 2002185198 A1 CN 1401458 A EP 1258312 A2 JP 2003048065 A SG 99968 A1		12-12-2002 12-03-2003 20-11-2002 18-02-2003 27-11-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14255

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C30B11/00 C30B29/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 482 422 A (JASTRZEBSKI LUBOMIR L ET AL) 13. November 1984 (1984-11-13) Spalte 3 - Spalte 4; Abbildungen 2-4	9
A	US 4 705 203 A (MCCOMAS CHARLES C ET AL) 10. November 1987 (1987-11-10) Spalte 4, Zeilen 1-9; Ansprüche 1,2	1,2,4,7, 8
A	US 4 289 570 A (TERKELSEN BRUCE E) 15. September 1981 (1981-09-15) Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 42	1,3
A	US 5 756 225 A (MORRIS ROBERT C ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) das ganze Dokument	1,5,8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. Juni 2004

09/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cook, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14255

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 573 862 A (GUALTIERI DEVLIN M ET AL) 12. November 1996 (1996-11-12) Spalte 9, Zeile 35 – Zeile 47 -----	1,5,8
A	EP 1 001 055 A (ABB RESEARCH LTD) 17. Mai 2000 (2000-05-17) das ganze Dokument -----	1
A	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	EP 0 892 090 A (SULZER INNOTECH AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	US 5 213 907 A (CABALLERO LUIS X) 25. Mai 1993 (1993-05-25) Spalte 6 -----	
A	US 5 673 745 A (JACKSON MELVIN ROBERT ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) -----	
A	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3. Januar 2001 (2001-01-03) -----	
A	EP 1 258 312 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 20. November 2002 (2002-11-20) -----	

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14255

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4482422	A	13-11-1984		DE 3305985 A1 FR 2522339 A1 GB 2116067 A , B IT 1167618 B JP 1912611 C JP 6024184 B JP 58159322 A SE 8301028 A		08-09-1983 02-09-1983 21-09-1983 13-05-1987 09-03-1995 30-03-1994 21-09-1983 27-08-1983
US 4705203	A	10-11-1987	KEINE			
US 4289570	A	15-09-1981		BE 880401 A1 BR 7908121 A CA 1142840 A1 CH 651071 A5 DE 2949532 A1 DK 529379 A , B FR 2444091 A1 GB 2037635 A , B IL 58881 A IT 1127730 B JP 1511989 C JP 55080800 A JP 63035349 B NL 7908786 A NO 794027 A , B, SE 440515 B SE 7910138 A		01-04-1980 29-07-1980 15-03-1983 30-08-1985 26-06-1980 14-06-1980 11-07-1980 16-07-1980 29-02-1984 21-05-1986 09-08-1989 18-06-1980 14-07-1988 17-06-1980 16-06-1980 05-08-1985 14-06-1980
US 5756225	A	26-05-1998	US	5573862 A		12-11-1996
US 5573862	A	12-11-1996	US	5756225 A		26-05-1998
EP 1001055	A	17-05-2000	EP DE US	1001055 A1 69821945 D1 6277500 B1		17-05-2000 01-04-2004 21-08-2001
US 6024792	A	15-02-2000	EP CA EP	0861927 A1 2230323 A1 0892090 A1		02-09-1998 24-08-1998 20-01-1999
EP 0892090	A	20-01-1999	EP EP CA US	0861927 A1 0892090 A1 2230323 A1 6024792 A		02-09-1998 20-01-1999 24-08-1998 15-02-2000
US 5213907	A	25-05-1993	AU AU CA DE EP ES GR JP JP MX US WO	647345 B2 8914791 A 2094403 A1 556341 T1 0556341 A1 2043579 T1 93300128 T1 6504583 T 3324061 B2 9101502 A1 5314608 A 9205952 A1		17-03-1994 28-04-1992 10-04-1992 03-02-1994 25-08-1993 01-01-1994 30-12-1993 26-05-1994 17-09-2002 01-07-1992 24-05-1994 16-04-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/14255

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5213907	A	US	5431804 A		11-07-1995
US 5673745	A	07-10-1997	DE 69703952 D1 DE 69703952 T2 EP 0815992 A1 JP 10085922 A SG 50855 A1		01-03-2001 09-08-2001 07-01-1998 07-04-1998 20-07-1998
EP 1065026	A	03-01-2001	EP 1065026 A1 US 6405435 B1		03-01-2001 18-06-2002
EP 1258312	A	20-11-2002	US 2002185198 A1 CN 1401458 A EP 1258312 A2 JP 2003048065 A SG 99968 A1		12-12-2002 12-03-2003 20-11-2002 18-02-2003 27-11-2003